

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EPO4/14609

**PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D	09 FEB 2005
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 61 505.9

Anmeldetag: 23. Dezember 2003

Anmelder/Inhaber: Basell Polyolefine GmbH,
50387 Wesseling/DE

Bezeichnung: Katalysatorsystem zur Olefinpolymerisation

IPC: C 08 F 4/69

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 15. Juli 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
 Im Auftrag

Stanschus

Katalysatorsystem zur Olefinpolymerisation

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Katalysatorsystem zur Polymerisation von Olefinen enthaltend eine Organoübergangsmetallverbindung und als Cokatalysator eine ionische Verbindung aufgebaut aus Aluminium und Trifluormethylgruppen enthaltenden Anionen und lewis-sauren Kationen oder Brönsted-Säuren als Kationen. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung solcher Katalysatorsysteme und Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, bei
- 10 denen diese Katalysatorsysteme eingesetzt werden.

- Organoübergangsmetallverbindungen wie Metallocenkomplexe sind als Katalysatoren für die Olefinpolymerisation von großem Interesse, weil sich mit ihnen Polyolefine synthetisieren lassen, die mit herkömmlichen Ziegler-Natta-Katalysatoren nicht zugänglich sind. Beispielsweise führen
- 15 solche Single-Site-Katalysatoren zu Polymeren mit einer engen Molmassenverteilung und einem einheitlichen Comonomereinbau.

- Damit Organoübergangsmetallverbindungen wie Metallocenkomplexe als Katalysatoren für die Olefinpolymerisation wirksam sind, ist es notwendig, diese mit weiteren, als Cokatalysatoren dienenden Verbindungen umzusetzen. Eine häufig eingesetzte Klasse von Cokatalysatoren sind
- 20 Alumoxane wie Methylalumoxan (MAO). Diese haben allerdings den Nachteil, daß sie in hohem Überschuß eingesetzt werden müssen. Weiterhin können als Cokatalysatoren auch Verbindungen verwendet werden, die Organoübergangsmetallverbindungen in kationische Komplexe überführen.

- 25 EP-A 427 697 offenbart beispielsweise Katalysatorsysteme enthaltend eine neutrale Metallocenverbindung, ein Aluminiumalkyl und eine Lewis-Säure wie Trispentafluorphenylboran. Homogene Olefinpolymerisationskatalysatoren werden auch in EP 520 732 durch Umsetzung einer Übergangsmetallverbindung enthaltend π -gebundene Liganden mit einer Lewis-Säure wie Trispentafluorphenylboran erhalten.
- 30

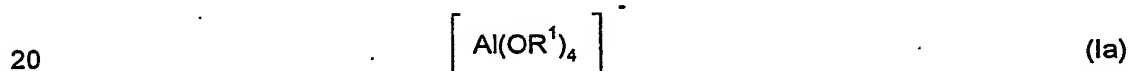
- EP-A 558 158 beschreibt zwitterionische Katalysatorsysteme, die aus Metallocendialkylverbindungen und Salzen der Form $[R_3NH]^+[BPh_4]^-$ erhältlich sind. In US-A 5,384,299 werden ionische Polymerisationskatalysatoren offenbart, die durch nicht-koordinierende Anionen stabilisiert werden, wobei auch diese aus Metallocendialkylverbindungen und Salzen der Form
- 35 $[R_3NH]^+[BPh_4]^-$ erhältlich sind.

I. Krossing, Chem. Eur. J. 2001, 7, Seiten 490 - 502 beschreibt die Herstellung und Charakterisierung spezieller Silberpolyfluoroalkoxyaluminate, in denen schwach koordinierende Anionen vorliegen.

5 Nachteilig an den oben beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Katalysatorsystemen zur Olefinpolymerisation ist jeweils, dass die verwendeten Einsatzstoffe in der Regel sehr teuer sind und die Polymerisationsaktivitäten der Katalysatorsysteme noch verbesserungsfähig sind.

Der Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, ein Katalysatorsysteme zur Polymerisation von Olefinen zu finden, zu deren Herstellung relativ preiswerte Einsatzstoffe eingesetzt werden können und die eine hohe Polymerisationsaktivität aufweisen bzw. bei denen für eine gute Polymerisationsaktivität lediglich eine geringere Menge an teuren Einsatzstoffen benötigt wird oder preiswertere Einsatzstoffe verwendet werden können.

15 Demgemäß wurden Katalysatorsysteme zur Olefinpolymerisation gefunden, enthaltend eine Organoübergangsmetallverbindung und als Cokatalysator eine ionische Verbindung aufgebaut aus Anionen der allgemeinen Formel (Ia),



worin

R^1 gleich oder verschieden ist und unabhängig voneinander für Reste $R^2R^3(CF_3)_2$ steht,

25 R^2 ein Kohlenstoff- oder Siliciumatom ist und

30 R³ für Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Fluoroalkyl, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Fluoroaryl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Fluoroarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Fluoroalkylaryl oder eine SiR⁴₃-Gruppe steht, worin

R⁴ gleich oder verschieden ist und für C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Fluoroalkyl, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Fluoroaryl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Fluoroarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl oder C₇-C₄₀-Fluoroalkylaryl steht,

35 und lewis sauren Kationen oder Brönsted-Säuren als Kationen.

Weiterhin wurden Verfahren zur Herstellung solcher Katalysatorsysteme und Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, bei denen diese Katalysatorsysteme eingesetzt werden, gefunden.

Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme eignen sich zur Polymerisation von Olefinen und vor allem zur Polymerisation von α -Olefinen, d.h. Kohlenwasserstoffen mit endständigen Doppelbindungen. Geeignete Monomere können funktionalisierte olefinisch ungesättigte Verbindungen wie Ester- oder Amidderivate der Acryl- oder Methacrylsäure, beispielsweise Acrylate, Methacrylate oder Acrylnitril sein. Bevorzugt sind unpolare olefinische Verbindungen, worunter auch arylsubstituierte α -Olefine fallen. Besonders bevorzugte α -Olefine sind lineare oder verzweigte C_2 - C_{12} -1-Alkene, insbesondere lineare C_2 - C_{10} -1-Alkene wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen oder verzweigte C_2 - C_{10} -1-Alkene wie 4-Methyl-1-penten, konjugierte und nicht konjugierte Diene wie 1,3-Butadien, 1,4-Hexadien, oder 1,7-Octadien oder vinylaromatische Verbindungen wie Styrol oder substituiertes Styrol. Es können auch Gemische aus verschiedenen α -Olefinen polymerisiert werden.

Geeignete Olefine sind auch solche, bei denen die Doppelbindung Teil einer cyclischen Struktur ist, die ein oder mehrere Ringsysteme aufweisen kann. Beispiele hierfür sind Cyclopenten, Norbornen, Tetracyclododecen oder Methylnorbornen oder Diene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, Norbornadien oder Ethylnorbornadien.

Es können auch Gemische aus zwei oder mehreren Olefinen polymerisiert werden.

Insbesondere lassen sich die erfindungsgemäßen geträgerten Cokatalysatoren zur Polymerisation oder Copolymerisation von Ethylen oder Propylen einsetzen. Als Comonomere bei der Ethylenpolymerisation werden bevorzugt C_3 - C_8 - α -Olefine, insbesondere 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen und/oder 1-Octen verwendet. Bevorzugte Comonomere bei der Propylenpolymerisation sind Ethylen und/oder 1-Buten.

Als Cokatalysator enthalten die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme eine ionische Verbindung enthaltend Anionen der allgemeinen Formel (Ia),



worin

R^1 gleich oder verschieden und bevorzugt gleich ist und unabhängig voneinander für Reste $R^2R^3(CF_3)_2$ steht,

R^2 ein Kohlenstoff- oder Siliciumatom und bevorzugt ein Kohlenstoffatom ist und

R^3 für Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl und insbesondere Methyl, C_1 - C_{20} -Fluoroalkyl, bevorzugt C_1 - C_4 -Fluoroalkyl und insbesondere Trifluormethyl, C_6 - C_{20} -Aryl und bevorzugt Phenyl, C_6 - C_{20} -Fluoroaryl und bevorzugt Pentafluorphenyl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Fluoroarylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, C_7 - C_{40} -Fluoroalkylaryl oder eine SiR^4_3 -Gruppe steht, worin

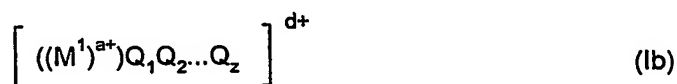
R^4 gleich oder verschieden ist und für C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Fluoroalkyl, bevorzugt C_1 - C_4 -Fluoroalkyl und insbesondere Trifluormethyl, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{20} -Fluoroaryl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Fluoroarylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl oder C_7 - C_{40} -Fluoroalkylaryl steht.

Beispiele für geeignete Reste R^1 sind $C(CF_3)_3$, $CCH_3(CF_3)_2$, $CH(CF_3)_2$, $CPh(CF_3)_2$, $C(C_6F_5)(CF_3)_2$, $C\{Si(CF_3)_3\}_3$, $Si(CF_3)_3$, $SiCH_3(CF_3)_2$, $SiPh(CF_3)_2$, wobei $C(CF_3)_3$, $CCH_3(CF_3)_2$, $CH(CF_3)_2$ und $CPh(CF_3)_2$ und insbesondere $C(CF_3)_3$ bevorzugt sind.

Besonders bevorzugte Beispiele für Anionen der allgemeinen Formel (Ia) sind $Al[OC(CF_3)_3]_4^-$, $Al[OCCH_3(CF_3)_2]_4^-$, $Al[OCH(CF_3)_2]_4^-$ und $Al[OCPh(CF_3)_2]_4^-$ und insbesondere $Al[OC(CF_3)_3]_4^-$.

Die Gegenionen der Anionen der allgemeinen Formel (Ia) können lewissaure Kationen oder als Kationen vorliegende Brönsted-Säuren sein.

Geeignete lewissauren Kationen sind Kationen der allgemeinen Formel (Ib),



worin

M^1 ein Element der 1. bis 16. Gruppe des Periodensystems der Elemente bedeutet,

Q_1 bis Q_z für einfach negativ geladene Reste wie C_1 - C_{28} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl, Halogenaryl mit jeweils 6 bis 20 C-Atomen im Aryl- und 1 bis 28 C-Atome im Alkylrest, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, welches gegebenenfalls mit C_1 - C_{10} -Alkylgruppen substituiert sein kann, Halogen, C_1 - C_{28} -Alkoxy, C_6 - C_{15} -Aryloxy, Silyl- oder Mercaptylgruppen stehen,

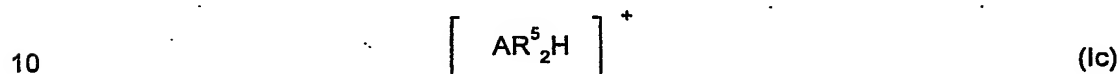
a eine ganze Zahlen von 1 bis 6 und

z ganze Zahlen von 0 bis 5 bedeutet, und

d der Differenz $a - z$ entspricht, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist.

Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylkation, das Silberkation und das 1,1'-Dimethylferrocenylkation zu nennen.

Geeignete als Kationen vorliegende Brönsted-Säure weisen die allgemeinen Formel (Ic) auf,



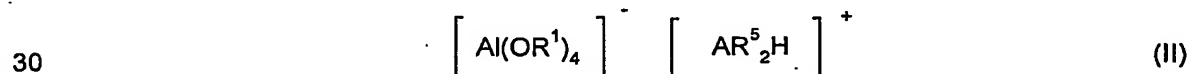
worin

A ein Element der 15. Gruppe des Periodensystems der Elemente und insbesondere Stickstoff bedeutet und

R^5 gleich oder verschieden ist und unabhängig voneinander für $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Halogenalkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkoxy, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Halogenaryl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryloxy, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Arylalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenarylalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Alkylaryl oder $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenalkylaryl steht.

Als Brönsted-Säuren werden insbesondere protonierte Amin- oder Anilinderivate bevorzugt. Bevorzugte Kationen sind N,N-Dimethylanilinium, N,N-Dimethylcyclohexylammonium und N,N-Dimethylbenzylammonium sowie Derivate der beiden letztgenannten.

Vorzugsweise werden als Gegenionen der Anionen der allgemeinen Formel (Ia) als Kationen vorliegende Brönsted-Säuren eingesetzt, wodurch Cokatalysator die allgemeine Formel (II) erhalten werden,



worin A, R^1 und R^5 die oben genannten Bedeutungen haben.

Die Herstellung der die Anionen der allgemeinen Formel (Ia) enthaltenden Cokatalysatoren kann beispielsweise nach dem in I. Krossing, Chem. Eur. J. 2001, 7, Seiten 490 - 502 beschriebenen Verfahren erfolgen. Hierbei wird LiAlH_4 mit dem oder den entsprechenden Alkoholen HOR^1 umgesetzt, wodurch das Lithiumsalz der Anionen der allgemeinen Formel (Ia) erhalten wird. Dieses Lithiumsalz kann als solches als Cokatalysator der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme eingesetzt werden. Vorzugsweise wird das Lithiumkation jedoch durch andere Kationen, insbesondere

re der allgemeinen Formeln (Ib) oder (Ic) ersetzt. Der Austausch durch das Silberkation wird ebenfalls in I. Krossing, Chem. Eur. J. 2001, 7, Seiten 490 - 502 beschriebenen. Möglichkeiten, wie andere Kationen als Gegenionen der Anionen der allgemeinen Formel (Ia) eingeführt werden können, sind zudem dem Fachmann bekannt.

5

Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme zur Olefinpolymerisation enthalten weiterhin mindestens eine Organoübergangsmetallverbindung. Hierbei kommen als Organoübergangsmetallverbindung prinzipiell alle organische Gruppen enthaltenden Verbindungen der Übergangsmetalle der 3. bis 12. Gruppe des Periodensystems oder der Lanthaniden in Betracht, die nach Reaktion mit dem Cokatalysator und gegebenenfalls Organometallverbindungen für die Olefinpolymerisation aktive Katalysatoren bilden. Üblicherweise handelt es sich hierbei um Verbindungen, bei denen mindestens ein ein- oder mehrzähliger Ligand über Sigma- oder Pi-Bindung an das Zentralatom gebunden ist. Als Liganden kommen sowohl solche in Betracht, die Cyclopentadienylreste enthalten, als auch solche, die frei von Cyclopentadienylresten sind. In Chem. Rev. 2000, Vol. 100; Nr. 4 wird eine Vielzahl solcher für die Olefinpolymerisation geeigneter Organoübergangsmetallverbindungen beschrieben. Weiterhin sind auch mehrkernige Cyclopentadienylkomplexe für die Olefinpolymerisation geeignet.

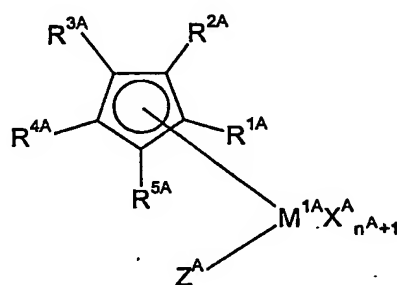
15

Geeignete Organoübergangsmetallverbindungen sind insbesondere solche mit mindestens einem Cyclopentadienyltyp-Liganden, wobei die mit zwei Cyclopentadienyltyp-Liganden gemeinhin als Metallocenkomplexe bezeichnet werden. Von den Organoübergangsmetallverbindungen mit mindestens einem Cyclopentadienyltyp-Liganden eignen sich besonders solche der allgemeinen Formel (III)

20

25

30



(III)

in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

35

M^{1A} Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän oder Wolfram, sowie Elemente der 3. Gruppe des Periodensystems und der Lanthaniden,

40

X^{1A}

gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_6 - C_{15} -Aryl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, $-OR^{6A}$ oder $-NR^{6A}R^{7A}$ bedeuten oder zwei Reste X^A miteinander verbunden sind und beispielsweise für einen substituierten oder unsubstituierten Dienliganden, insbesondere einen 1,3-Dienliganden, oder eine Biaryloxygruppierung stehen, wobei

5

 R^{6A} und R^{7A}

C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 16 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 21 C-Atomen im Arylrest ist,

10

 n^A

1, 2 oder 3 ist, wobei n^A entsprechend der Wertigkeit von M den Wert aufweist, bei dem der Metallocenkomplex der allgemeinen Formel (III) ungeladen vorliegt,

15

 R^{1A} bis R^{5A}

unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{22} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, die ihrerseits durch C_1 - C_{10} -Alkyl substituiert sein können, C_2 - C_{22} -Alkenyl, C_6 - C_{22} -Aryl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, $-NR^{8A}_2$, $-N(SiR^{8A}_3)_2$, $-OR^{8A}$, $-OSiR^{8A}_3$, $-SiR^{8A}_3$, wobei die Reste R^{1A} bis R^{5A} auch durch Halogen substituiert sein können und/oder je zwei Reste R^{1A} bis R^{5A} , insbesondere benachbarte Reste, mit den sie verbindenden Atomen zu einem bevorzugt fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring oder einem bevorzugt fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Heterocyclus, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe N, P, O oder S enthält, verbunden sein können, wobei

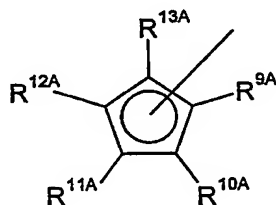
20

25

 R^{8A}

gleich oder verschieden C_1 - C_{10} -Alkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_6 - C_{10} -Aryloxy sein kann und

30

 Z^A für X^A oder

steht,

35 wobei die Reste

 R^{9A} bis R^{13A}

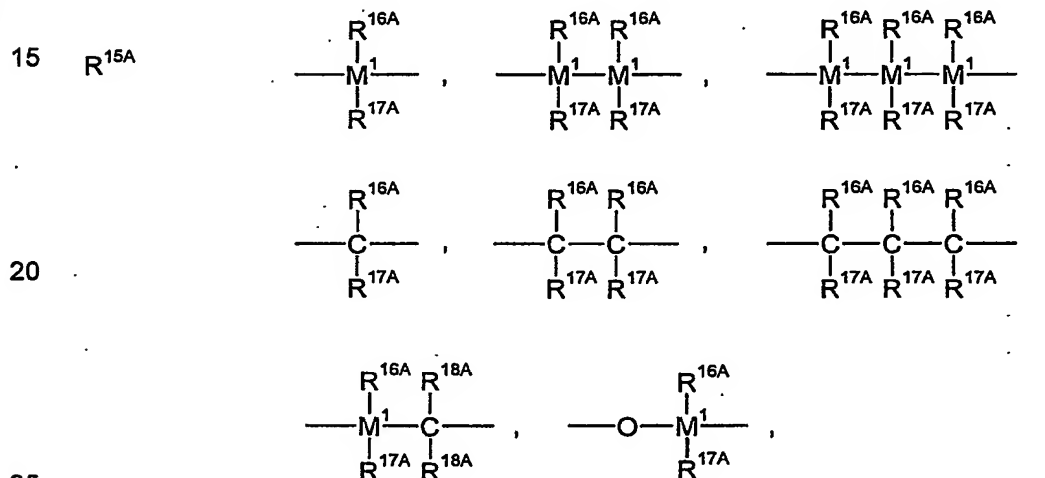
unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{22} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, die ihrerseits durch C_1 - C_{10} -Alkyl substituiert sein können, C_2 - C_{22} -Alkenyl, C_6 - C_{22} -Aryl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl,

40

$-\text{NR}^{14\text{A}}_2$, $-\text{N}(\text{SiR}^{14\text{A}}_3)_2$, $-\text{OR}^{14\text{A}}$, $-\text{OSiR}^{14\text{A}}_3$, $-\text{SiR}^{14\text{A}}_3$, wobei die Reste $\text{R}^{1\text{A}}$ bis $\text{R}^{5\text{A}}$ auch durch Halogen substituiert sein können und/oder je zwei Reste $\text{R}^{1\text{A}}$ bis $\text{R}^{5\text{A}}$, insbesondere benachbarte Reste, mit den sie verbindenden Atomen zu einem bevorzugt fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring oder einem bevorzugt fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Heterocyclus, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe N, P, O oder S enthält, verbunden sein können, wobei

$\text{R}^{14\text{A}}$ gleich oder verschieden C_1 - C_{10} -Alkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_6 - C_{10} -Aryloxy sein kann,

oder wobei die Reste $\text{R}^{4\text{A}}$ und Z^{A} gemeinsam eine Gruppierung $-\text{R}^{15\text{A}}_{\text{VA}}-\text{A}^{\text{A}}-$ bilden, in der



$-\text{BR}^{16\text{A}}-$, $-(\text{BNR}^{16\text{A}}\text{R}^{17\text{A}})-$, $-\text{AIR}^{16\text{A}}-$, $-\text{Ge}-$, $-\text{Sn}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$,

$-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{NR}^{16\text{A}}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{PR}^{16\text{A}}-$ oder $-(\text{POR}^{16\text{A}})-$ ist,

wobei

$\text{R}^{16\text{A}}$, $\text{R}^{17\text{A}}$ und $\text{R}^{18\text{A}}$ gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Trimethylsilylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Fluoralkylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Fluorarylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_7 - C_{15} -Alkylaryloxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe oder eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe bedeuten oder wobei zwei benachbarte Re-

ste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 4 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, und

M^{2A}

Silicium, Germanium oder Zinn, bevorzugt Silicium ist,

5

A^A

$-O-$, $-S-$, $-NR^{19A}-$, $-PR^{19A}-$, $-O-R^{19A}$, $-NR^{19A}_2$, $-PR^{19A}_2$

oder ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heterocyclisches Ringsystem bedeutet, mit

10

R^{19A}

unabhängig voneinander C_1-C_{10} -Alkyl, C_6-C_{15} -Aryl, C_3-C_{10} -Cycloalkyl, C_7-C_{18} -Alkylaryl oder $-Si(R^{20A})_3$,

R^{20A}

Wasserstoff, C_1-C_{10} -Alkyl, C_6-C_{15} -Aryl, das seinerseits mit C_1-C_4 -Alkylgruppen substituiert sein kann oder C_3-C_{10} -Cycloalkyl,

15

\vee^A

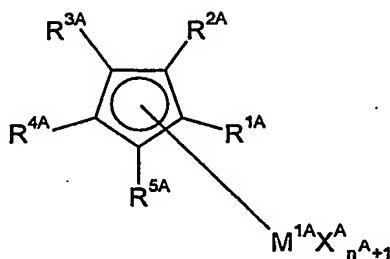
1 oder, falls A^A ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heterocyclisches Ringsystem ist, 1 oder 0

20 oder wobei die Reste R^{4A} und R^{12A} gemeinsam eine Gruppierung $-R^{15A}-$ bilden.

Bevorzugt sind die Reste X^A in der allgemeinen Formel (III) gleich, bevorzugt Fluor, Chlor, Brom, C_1-C_7 -Alkyl oder Arylalkyl, insbesondere Chlor, Methyl oder Benzyl.

25 Von den Organoübergangsmetallverbindungen der allgemeinen Formel (III) sind

30



(IIIa),

35

40

10

5

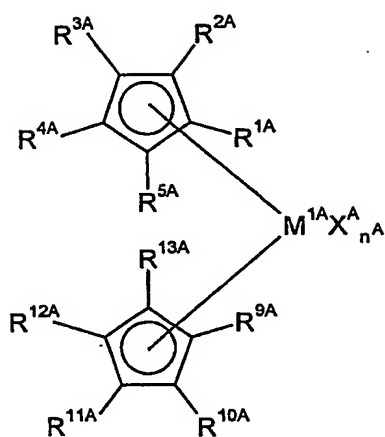
10

15

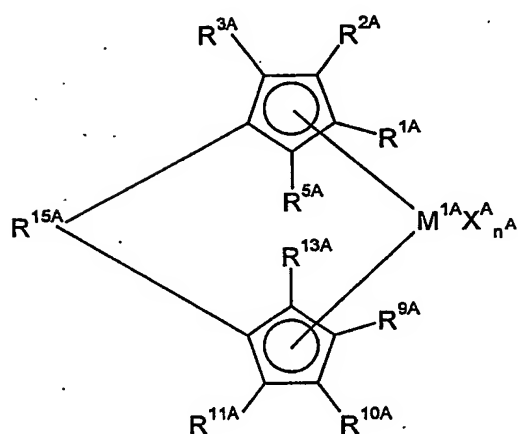
20

25

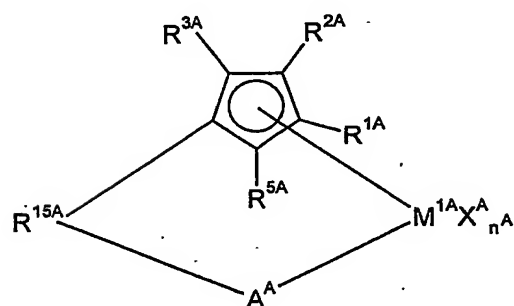
30



(IIIb);



(IIIc) und



(IIId)

bevorzugt.

Von den Verbindungen der Formel (IIIa) sind insbesondere diejenigen bevorzugt, in denen

35

 M^{1A}

Titan oder Chrom,

 X^A Chlor, C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, Alkoxy oder Aryloxy

40

n^A die Zahl 1 oder 2 und

R^{1A} bis R^{5A} Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten oder zwei benachbarte Reste R^{1A} bis R^{5A} mit den sie verbindenden Atomen einen substituierten oder unsubstituierten ungesättigten sechsgliedrigen Ring bilden.

5

Von den Metallocenen der Formel (IIIb) sind als bevorzugt diejenigen zu nennen, bei denen

M^{1A} für Titan, Zirkonium, Hafnium oder Chrom steht,

10

X^A Chlor, C_1 - C_4 -Alkyl oder Benzyl bedeuten, oder zwei Reste X für einen substituierten oder unsubstituierten Butadienliganden stehen,

n^A 1 oder 2, bevorzugt 2 ist oder, falls M^{1A} für Chrom steht, 0 bedeutet,

15

R^{1A} bis R^{5A} Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_6 - C_{10} -Aryl, $-NR^{8A}_2$, $-OSiR^{8A}_3$, $-SiR^{8A}_3$ oder $-Si(R^{8A})_3$ und

R^{9A} bis R^{13A} Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_6 - C_{10} -Aryl, $-NR^{8A}_2$, $-OSiR^{8A}_3$, $-SiR^{8A}_3$ oder $-Si(R^{8A})_3$

20

oder jeweils zwei Reste R^{1A} bis R^{5A} und/oder R^{9A} bis R^{13A} zusammen mit dem Cyclopentadienylring ein Indenyl- oder substituiertes Indenyl-System bedeuten.

25 Insbesondere sind die Verbindungen der Formel (IIIb) geeignet, in denen die Cyclopentadienylreste gleich sind.

Beispiele für besonders geeignete Verbindungen der Formel (IIIb) sind

Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

30 Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(ethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(1-n-butyl-3-methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

35 Bis(indenyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid und

Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid

sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.

Von den Metallocenen der Formel (IIIc) sind diejenigen besonders geeignet, in denen

R^{1A} und R^{9A} gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder C_1 - C_{10} -Alkylgruppen stehen,

5

R^{5A} und R^{13A} gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, eine Methyl-, Ethyl-, iso-Propyl- oder tert.-Butylgruppe stehen,

R^{3A} und R^{11A} C_1 - C_4 -Alkyl und

10

R^{2A} und R^{10A} Wasserstoff bedeuten

oder

15 zwei benachbarte Reste R^{2A} und R^{3A} sowie R^{10A} und R^{11A} gemeinsam für 4 bis 44 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen,

R^{15A} für $-M^{2A}R^{16A}R^{17A}-$ oder $-CR^{16A}R^{17A}-CR^{16A}R^{17A}-$ steht oder $-BR^{16A}-$ oder $-BNR^{16A}R^{17A}-$ bedeutet,

20

M^{1A} für Titan, Zirkonium oder Hafnium und

X^A gleich oder verschieden für Chlor, C_1 - C_4 -Alkyl, Benzyl, Phenyl oder C_7 - C_{15} -Alkylaryloxy stehen.

25

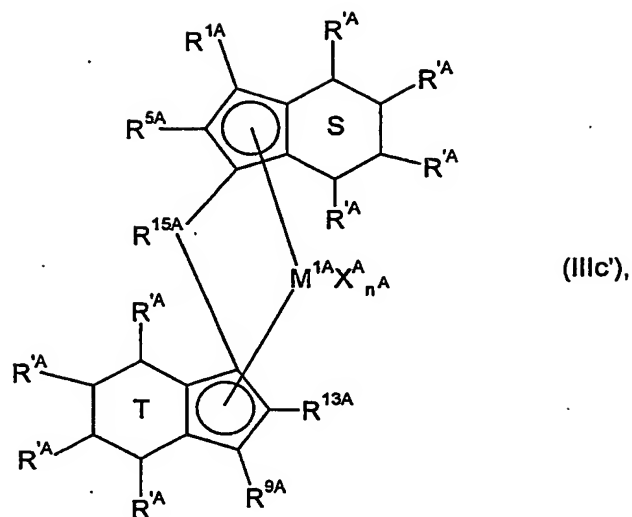
Insbesondere geeignete Verbindungen der Formel (IIIc) sind solche der Formel (IIIc')

30

35

40

13



5

10

15 in der

die Reste R^A gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl oder C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, Isopropyl oder Cyclohexyl, C_6 - C_{20} -Aryl, bevorzugt Phenyl, Naphthyl oder Mesityl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, bevorzugt 4-tert.-Butylphenyl oder 3,5-Di-tert.-butylphenyl, oder C_8 - C_{40} -Arylalkenyl bedeuten,

20

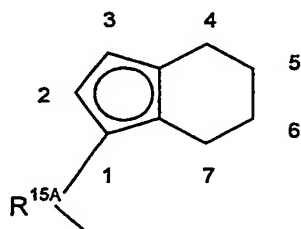
R^{5A} und R^{13A} gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, Isopropyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Hexyl oder tert.-Butyl, stehen,

25

und die Ringe S und T gleich oder verschieden, gesättigt, ungesättigt oder teilweise gesättigt sind.

Die Indenyl- bzw. Tetrahydroindenylliganden der Metallocene der Formel (IIIc') sind bevorzugt in 2-, 2,4-, 4,7-, 2,4,7-, 2,6-, 2,4,6-, 2,5,6-, 2,4,5,6- oder 2,4,5,6,7-Stellung, insbesondere in 2,4-Stellung substituiert, wobei für den Substitutionsort die folgende Nomenklatur gilt:

30



35

40

Als Komplexverbindungen (IIIc') werden bevorzugt verbrückte Bis-Indenyl-Komplexe in der Rac- oder Pseudo-Rac-Form eingesetzt, wobei es sich bei der pseudo-Rac-Form um solche Komplexe handelt, bei denen die beiden Indenyl-Liganden ohne Berücksichtigung aller anderen Substituenten des Komplexes relativ zueinander in der Rac-Anordnung stehen.

5

Beispiele für besonders geeignete Metallocene (IIIc) und (IIIc') sind u.a.

Dimethylsilandiylbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,

10

Ethylenbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdichlorid,

Ethylenbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,

Tetramethylethylen-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

15

Dimethylsilandiylbis(3-tert.butyl-5-ethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-isopropylindenyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-tert.butylindenyl)zirkoniumdichlorid,

Diethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdibromid,

20

Dimethylsilandiylbis(3-methyl-5-methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(3-ethyl-5-isopropylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-ethylindenyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid

25

Methylphenylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid,

Methylphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid,

Diphenylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid,

Diphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid,

Diphenylsilandiylbis(2-methylindenyl)hafniumdichlorid,

30

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

35

Dimethylsilandiylbis(2-i-butyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-(9-phenanthryl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2,7-dimethyl-4-isopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

40

- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-[p-trifluormethylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-[3',5'-dimethylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Diethylsilandiylbis(2-methyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,
 5 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid,
 10 Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-phenyl-indenyl)-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-
 zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-(2-methyl-4-[4'-tert.butylphenyl]-
 indenyl)zirkoniumdichlorid,
 15 Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-(2-ethyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-
 zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-(2-methyl-4-[3',5'-bis-tert.butylphenyl]-
 indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-(2-methyl-4-[1'-naphthyl]indenyl)-
 20 zirkoniumdichlorid und
 Ethylen(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-(2-methyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-
 zirkoniumdichlorid
- sowie die entsprechenden Dimethyl-, Monochloromono(alkylaryloxy)- und Di-(alkylaryloxy)-
 25 zirkoniumverbindungen.

Bei den Verbindungen der allgemeinen Formel (III d) sind als besonders geeignet diejenigen zu nennen, in denen

- 30 M^{1A} für Titan oder Zirkonium, insbesondere Titan, und
- X^A für Chlor, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl stehen oder zwei Reste X für einen substituierten oder unsubstituierten Butadienliganden stehen,
- 35 R^{15A} für $-SiR^{16A}R^{17A}-$ oder $-CR^{16A}R^{17A}-CR^{16A}R^{17A}-$ und,
- A^A für $-O-$, $-S-$ oder $-NR^{19A}-$ steht,

R^{1A} bis R^{3A} und R^{5A} für Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, bevorzugt Methyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - C_{15} -Aryl oder $-\text{Si}(\text{R}^{8A})_3$ stehen, oder wobei zwei benachbarte Reste für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen, wobei besonders bevorzugt alle R^{1A} bis R^{3A} und R^{5A} Methyl sind.

5

Eine andere Gruppe von Verbindungen der Formel (IIId), die besonders geeignet sind, die diejenigen in den

M^{1A} für Titan oder Chrom bevorzugt in der Oxidationsstufe III und

10

X^A für Chlor, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl stehen oder zwei Reste X^A für einen substituierten oder unsubstituierten Butadienliganden stehen,

R^{15A} für $-\text{SiR}^{16A}\text{R}^{17A}-$ oder $-\text{CR}^{16A}\text{R}^{17A}-\text{CR}^{16A}\text{R}^{17A}-$ und,

15

A^A für $-\text{O}-\text{R}^{19A}$, $-\text{NR}^{19A}_2$, $-\text{PR}^{19A}_2$ steht,

R^{1A} bis R^{3A} und R^{5A} für Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - C_{15} -Aryl oder $-\text{Si}(\text{R}^{8A})_3$ stehen, oder wobei zwei benachbarte Reste für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen.

20

Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der entsprechend substituierten, cyclischen Kohlenwasserstoffanionen mit Halogeniden von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal oder Chrom, bevorzugt ist.

25

Beispiele für entsprechende Herstellungsverfahren sind u.a. im Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370 beschrieben.

30 Weitere geeignete Organoübergangsmetallverbindungen sind Metallocene mit mindestens einem Liganden, der aus einem Cyclopentadienyl oder Heterocyclopentadienyl mit einem ankondensierten Heterocyclen gebildet wird, wobei in den Heterocyclen mindestens ein C-Atom durch ein Heteroatom bevorzugt aus der Gruppe 15 oder 16 des Periodensystems und insbesondere durch Stickstoff oder Schwefel ersetzt ist. Derartige Verbindungen sind beispielsweise in der

35 WO 98/22486 beschrieben. Dies sind insbesondere

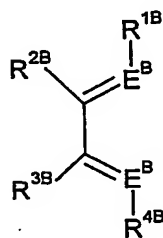
Dimethylsilandiyl-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-4-hydroazulenyl)zirkoniumdichlorid und

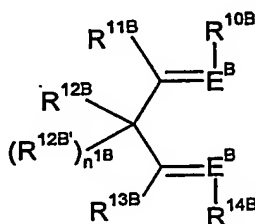
40

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-4-hydroazulenyl)zirkoniumdichlorid.

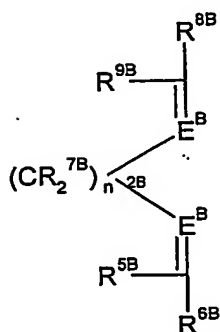
Erfindungsgemäß geeignete Organoübergangsmetallverbindungen sind auch Übergangsmetallkomplexe mit mindestens einem Liganden der allgemeinen Formeln (IVa) bis (IVe),



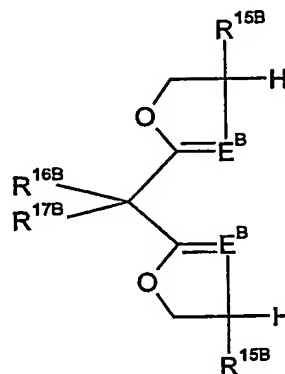
(IVa)



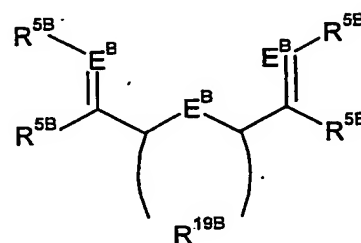
(IVc)



(IVb)



(IVd)



(IVe)

wobei das Übergangsmetall ausgewählt ist aus den Elementen Ti, Zr, Hf, Sc, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Pd, Pt oder ein Element der Seltenerd-Metalle. Bevorzugt sind hierbei Verbindungen mit Nickel, Eisen, Kobalt und Palladium als Zentralmetall.

E^B ist ein Element der 15. Gruppe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt N oder P, wobei N besonders bevorzugt ist. Die zwei oder drei Atome E^B in einem Molekül können dabei gleich oder verschieden sein.

Die Reste R^{1B} bis R^{19B} , die innerhalb eines Ligandsystems der Formel (IVa) bis (IVe) gleich oder verschieden sein können, stehen dabei für folgende Gruppen:

R^{1B} und R^{4B}

unabhängig voneinander für Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, bevorzugt sind dabei Kohlenwasserstoffreste bei denen das dem Element E^B benachbarte Kohlenstoffatom mindestens mit zwei Kohlenstoffatomen verbunden ist.

- 5 R^{2B} und R^{3B} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, wobei R^{2B} und R^{3B} auch zusammen ein Ringsystem bilden können, in dem auch ein oder mehrere Heteroatome vorhanden sein können,
- 10 R^{6B} und R^{8B} unabhängig voneinander für Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,
- R^{5B} und R^{9B} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,
- wobei R^{6B} und R^{5B} bzw. R^{8B} und R^{9B} auch zusammen ein Ringsystem bilden können,
- 15 R^{7B} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, wobei zwei R^{7A} auch zusammen ein Ringsystem bilden können,
- 20 R^{10B} und R^{14B} unabhängig voneinander für Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,
- R^{11B} , R^{12B} , $R^{12B'}$ und R^{13B} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, wobei auch zwei oder mehr geminale oder vicinale Reste R^{11B} , R^{12B} , $R^{12B'}$ und R^{13B} zusammen ein Ringsystem bilden können,
- 25 R^{15B} und R^{18B} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,
- 30 R^{16B} und R^{17B} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,
- 35 R^{19B} für einen organischen Rest, der ein 5- bis 7-gliedriges substituiertes oder unsubstituiertes, insbesondere ungesättigtes oder aromatisches heterocyclisches Ringsystem bildet, insbesondere zusammen mit E^B ein Pyridin-System,
- n^{1B} für 0 oder 1, wobei für Verbindungen der Formel (IVc) für n^{1B} gleich 0 negativ geladen ist und

n^{2B}

für eine ganze Zahl zwischen 1 und 4, bevorzugt 2 oder 3.

Besonders geeignete Übergangsmetallkomplexe mit Liganden der allgemeinen Formeln (IVa) bis (IVd) sind beispielsweise Komplexe der Übergangsmetalle Fe, Co, Ni, Pd oder Pt mit Liganden
5 der Formel (IVa). Besonders bevorzugt sind Diiminkomplexe des Ni oder Pd, z.B.:

- Di(2,6-di-i-propyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadien-palladiumdichlorid,
Di(di-i-propyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadiennickeldichlorid,
Di(2,6-di-i-propyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadienpalladiumdimethyl,
10 Di(2,6-di-i-propyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadiennickeldimethyl,
Di(2,6-dimethyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadienpalladiumdichlorid,
Di(2,6-dimethyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadiennickeldichlorid,
Di(2,6-dimethyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadienpalladiumdimethyl,
Di(2,6-dimethyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadiennickeldimethyl,
15 Di(2-methyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadienpalladiumdichlorid,
Di(2-methyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadiennickeldichlorid,
Di(2-methyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadienpalladiumdimethyl,
Di(2-methyl-phenyl)-2,3-dimethyldiazabutadiennickeldimethyl,
Diphenyl-2,3-dimethyldiazabutadienpalladiumdichlorid,
20 Diphenyl-2,3-dimethyldiazabutadiennickeldichlorid,
Diphenyl-2,3-dimethyldiazabutadienpalladiumdimethyl,
Diphenyl-2,3-dimethyldiazabutadiennickeldimethyl,
Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphtenpalladiumdichlorid,
Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphtennickeldichlorid,
25 Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphtenpalladiumdimethyl,
Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphtennickeldimethyl,
1,1'-Dipyridylpalladiumdichlorid,
1,1'-Dipyridylnickeldichlorid,
1,1'-Dipyridylpalladiumdimethyl oder
30 1,1'-Dipyridylnickeldimethyl.

Besonders geeignete Verbindungen (IVe) sind solche, die in J. Am. Chem. Soc. 120, S. 4049 ff. (1998), J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1998, 849 beschrieben sind. Als bevorzugte Komplexe mit Liganden (IVe) lassen sich 2,6-Bis(imino)pyridyl-Komplexe der Übergangsmetalle Fe, Co, Ni,
35 Pd oder Pt, insbesondere Fe einsetzen.

Als Organoübergangsmetallverbindung können auch Iminophenolat-Komplexe verwendet werden, wobei die Liganden beispielsweise ausgehend von substituierten oder unsubstituierten Salicylaldehyden und primären Aminen, insbesondere substituierten oder unsubstituierten Arylami-

nen, hergestellt werden. Auch Übergangsmetallkomplexe mit Pi-Liganden, die im Pi-System ein oder mehrere Heteroatome enthalten, wie beispielsweise der Boratabenzolligand, das Pyrrolylanion oder das Phospholyanion, lassen sich als Organoübergangsmetallverbindungen D) einsetzen.

5

Erfindungsgemäß geeignete Übergangsmetallverbindungen sind außerdem substituierte Monocyclopentadienyl-, Monoindenyl-, Monofluorenyl- oder Heterocyclopentadienylkomplexe von Chrom, Molybdän oder Wolfram, wobei mindestens einer der Substituenten am Cyclopentadienylring eine rigide, nicht nur ausschließlich über sp^3 hybridisierte Kohlenstoff- oder Silicium-Atome gebundene

10

Donorfunktion trägt. Die direkteste Verknüpfung zur Donorfunktion enthält dazu mindestens ein sp oder sp^2 hybridisiertes Kohlenstoffatom, bevorzugt ein bis drei sp^2 hybridisierte Kohlenstoffatome. Bevorzugt enthält die direkte Verknüpfung eine ungesättigte Doppelbindung, einen Aromaten oder bildet mit dem Donor ein partiell ungesättigtes oder aromatisches heterocyclisches System aus.

15

Der Cyclopentadienylring kann bei diesen Übergangsmetallverbindungen auch ein Heterocyclopentadienyl-Ligand sein, d.h. mindestens ein C-Atom kann auch durch ein Heteroatom aus der Gruppe 15 oder 16 ersetzt sein. In diesem Fall ist bevorzugt ein C_5 -Ring-Kohlenstoffatom durch Phosphor ersetzt. Insbesondere ist der Cyclopentadienylring mit weiteren Alkylgruppen substituiert, welche auch einen fünf oder sechsgliedrigen Ring bilden können, wie z.B. Tetrahydroindenyl, Indenyl, Benzindenyl oder Fluorenyl.

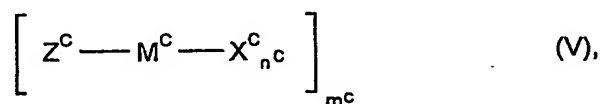
20

Als Donor kommen ein Element der 15. oder 16. Gruppe des Periodensystems enthaltende neutrale funktionelle Gruppen, z.B. Amin, Imin, Carboxamid, Carbonsäureester, Keton (Oxo), Ether, Thioketon, Phosphin, Phosphit, Phosphinoxid, Sulfonyl, Sulfonamid, oder unsubstituierte, substituierte oder kondensierte, partiell ungesättigte heterocyclische oder heteroaromatische Ringsysteme in Betracht.

25

Bevorzugt werden hierbei substituierte Monocyclopentadienyl-, Monoindenyl-, Monofluorenyl- oder Heterocyclopentadienylkomplexe der allgemeinen Formel (V)

30



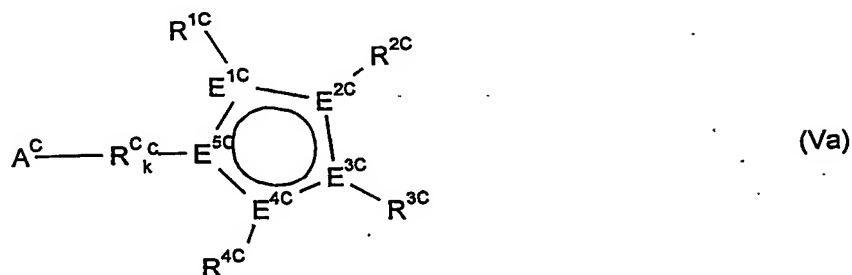
35

eingesetzt, worin

M^C Chrom, Molybdän oder Wolfram bedeutet und

40

Z^C durch die folgende allgemeine Formel (Va)

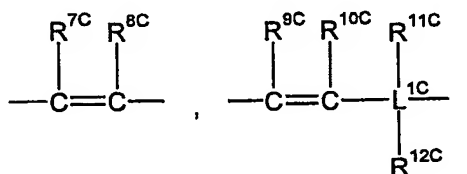


10 beschrieben ist, worin die Variablen folgende Bedeutung besitzen:

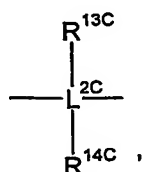
$E^{1C} - E^{5C}$ Kohlenstoff oder, für maximal ein Atom E^{1C} bis E^{5C} , Phosphor oder Stickstoff,

15 A^C $-NR^{5C}R^{6C}$, $-PR^{5C}R^{6C}$, $-OR^{5C}$, $-SR^{5C}$ oder ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, partiell ungesättigtes heterocyclisches oder heteroaromatisches Ringsystem,

20 R^C eine der folgenden Gruppen:



und zusätzlich, falls A^C ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, partiell ungesättigtes heterocyclisches oder heteroaromatisches Ringsystem ist, auch



35 wobei

L^{1C} , L^{2C} Silicium oder Kohlenstoff bedeutet,

- k^C 1 oder, wenn A^{1C} ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, partiell ungesättigtes heterocyclisches oder heteroaromatisches Ringsystem ist, auch 0 ist,
- 5 X^C unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, $-NR^{15C}R^{16C}$, $-OR^{15C}$, $-SR^{15C}$, $-SO_3R^{15C}$, $-OC(O)R^{15C}$, $-CN$, $-SCN$, β -Diketonat, $-CO$, BF_4^- , PF_6^- oder sperrige nichtkoordinierende Anionen bedeuten,
- 10 $R^{1C} - R^{16C}$ unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, SiR^{17C}_3 , wobei die organischen Reste R^{1B} - R^{16B} auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei geminale oder vicinale Reste R^{1C} - R^{16C} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,
- 15 R^{17C} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, und je zwei geminale Reste R^{17C} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,
- 20 n^C 1, 2 oder 3 und
- m^C 1, 2 oder 3 bedeuten.

Als Übergangsmetall M^C kommt insbesondere Chrom in Betracht.

25 Beispiele für Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (V) sind

- 1-(8-Chinolyl)-2-methyl-4-methylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid,
 1-(8-Chinolyl)-3-isopropyl-5-methylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid,
 1-(8-Chinolyl)-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid,
 30 1-(8-Chinolyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid,
 1-(8-Chinolyl)tetrahydroindenylchrom(III)dichlorid,
 1-(8-Chinolyl)indenylchrom(III)dichlorid,
 1-(8-Chinolyl)-2-methylindenylchrom(III)dichlorid,
 1-(8-Chinolyl)-2-isopropylindenylchrom(III)dichlorid,
 35 1-(8-Chinolyl)-2-ethylindenylchrom(III)dichlorid,
 1-(8-Chinolyl)-2-tert.butylindenylchrom(III)dichlorid,
 1-(8-Chinolyl)benzindenylchrom(III)dichlorid,
 1-(8-Chinolyl)-2-methylbenzindenylchrom(III)dichlorid,
 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-methyl-4-methylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid,

1-(8-(2-Methylchinolyl))-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid,
 1-(8-(2-Methylchinolyl))tetrahydroindenylchrom(III)dichlorid,
 1-(8-(2-Methylchinolyl))indenylchrom(III)dichlorid,
 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-methylindenylchrom(III)dichlorid,
 5 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-isopropylindenylchrom(III)dichlorid,
 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-ethylindenylchrom(III)dichlorid,
 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-tert.butylindenylchrom(III)dichlorid,
 1-(8-(2-Methylchinolyl))-benzindenylchrom(III)dichlorid oder
 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-methylbenzindenylchrom(III)dichlorid.

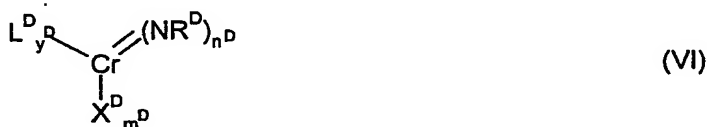
10

Die Herstellung funktioneller Cyclopentadienyl-Liganden ist seit langer Zeit bekannt. Verschiedene Synthesewege für diese Komplexliganden werden z.B. von M. Enders et. al. in Chem. Ber. (1996), 129, 459-463 oder P. Jutzi und U. Siemeling in J. Orgmet. Chem. (1995), 500, 175-185 beschrieben.

15

Die Metallkomplexe, insbesondere die Chromkomplexe, lassen sich auf einfache Weise erhalten, wenn man die entsprechenden Metallsalze wie z.B. Metallchloride mit dem Ligandanion umsetzt (z.B. analog zu den Beispielen in DE-A 197 10 615).

20 Erfindungsgemäß geeignete Übergangsmetallverbindungen sind außerdem Imidochromverbindungen der allgemeinen Formel (VI),



25

worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

30 R^{D} $\text{R}^{\text{1D}}\text{C}=\text{NR}^{\text{2D}}$, $\text{R}^{\text{1D}}\text{C}=\text{O}$, $\text{R}^{\text{1D}}\text{C}=\text{O}(\text{OR}^{\text{2D}})$, $\text{R}^{\text{1D}}\text{C}=\text{S}$, $(\text{R}^{\text{1D}})_2\text{P}=\text{O}$, $(\text{OR}^{\text{1D}})_2\text{P}=\text{O}$, $\text{SO}_2\text{R}^{\text{1D}}$, $\text{R}^{\text{1D}}\text{R}^{\text{2D}}\text{C}=\text{N}$, $\text{NR}^{\text{1D}}\text{R}^{\text{2D}}$ oder $\text{BR}^{\text{1D}}\text{R}^{\text{2D}}$, $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Cycloalkyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_{20}\text{-Alkenyl}$, $\text{C}_6\text{-C}_{20}\text{-Aryl}$, $\text{C}_7\text{-C}_{40}\text{-Alkylaryl}$, Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste R^{1D} und R^{2D} auch inerte Substituenten tragen können,

35

X^{D} unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, $-\text{NR}^{\text{3D}}\text{R}^{\text{4D}}$, $-\text{NP}(\text{R}^{\text{3D}})_3$, $-\text{OR}^{\text{3D}}$, $-\text{OSi}(\text{R}^{\text{3D}})_3$, $-\text{SO}_3\text{R}^{\text{3D}}$, $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^{\text{3D}}$, $\beta\text{-Diketonat}$, BF_4^- , PF_6^- , oder sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,

40

$R^{1D} - R^{4D}$ unabhängig voneinander C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, C_7-C_{40} -Alkylaryl, Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste R^{1D} bis R^{4D} auch inerte Substituenten tragen können,

5 n^D 1 oder 2,

m^D 1, 2 oder 3 ist, wobei m^{1D} entsprechend der Wertigkeit von Cr den Wert aufweist, bei dem der Metallocenkomplex der allgemeinen Formel (VI) ungeladen vorliegt,

10 L^D ein neutraler Donor und

y^D 0 bis 3.

Solche Verbindungen und deren Herstellung sind z.B. in der WO 01/09148 beschrieben.

15

Weitere geeignete Organoübergangsmetallverbindungen sind Übergangsmetallkomplexe mit einem dreizähligen macrocyclischen Liganden wie

[1,3,5-Tri(methyl)-1,3,5-Triazacyclohexan]chromtrichlorid,

[1,3,5-Tri(ethyl)-1,3,5-Triazacyclohexan]chromtrichlorid,

20 [1,3,5-Tri(octyl)-1,3,5-Triazacyclohexan]chromtrichlorid,

[1,3,5-Tri(dodecyl)-1,3,5-Triazacyclohexan]chromtrichlorid und

[1,3,5-Tri(benzyl)-1,3,5-Triazacyclohexan]chromtrichlorid,

Es können auch Mischungen verschiedener Organoübergangsmetallverbindungen eingesetzt werden.

25

Das Molverhältnis von Organoübergangsmetallverbindung zu dem Cokatalysator enthaltend Anionen der allgemeinen Formel (Ia) beträgt üblicherweise, bezogen Anionen der allgemeinen Formel (Ia), von 1:0,1 bis 1:1000 bevorzugt von 1:0,4 bis 1:100 und insbesondere von 1:0,7 bis

30 1:10.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Katalysatorsysteme neben dem Cokatalysator enthaltend die Anionen der allgemeinen Formel (Ia) und der Organoübergangsmetallverbindung mindestens eine Organometallverbindung. Geeignete Organometallverbindungen sind hierbei solche der allgemeinen Formel (VII),

35



in der

M^2 ein Alkali-, ein Erdalkalimetall oder ein Metall der 13. Gruppe des Periodensystems, d.h. Bor, Aluminium, Gallium, Indium oder Thallium bedeutet,

5

R^6 Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, Halogen- C_1 - C_{10} -Alkyl, Halogen- C_6 - C_{15} -Aryl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, C_1 - C_{10} -Alkoxy oder Halogen- C_7 - C_{40} -Alkylaryl, Halogen- C_7 - C_{40} -Arylalkyl oder Halogen- C_1 - C_{10} -Alkoxy,

10 R^7 und R^8 Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, Halogen- C_1 - C_{10} -Alkyl, Halogen- C_6 - C_{15} -Aryl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, C_1 - C_{10} -Alkoxy oder Halogen- C_7 - C_{40} -Alkylaryl, Halogen- C_7 - C_{40} -Arylalkyl oder Halogen- C_1 - C_{10} -Alkoxy,

r eine ganze Zahl von 1 bis 3

15

und

s und t ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die Summe $r+s+t$ der Wertigkeit von M^1 entspricht.

20

Von den Organometallverbindungen der allgemeinen Formel (VII) sind diejenigen bevorzugt, in denen

M^2 Lithium, Bor oder Magnesium bedeutet und

25

R^6 , R^7 und R^8 für C_1 - C_{10} -Alkyl stehen.

Weiterhin bevorzugte Organometallverbindungen der allgemeinen Formel (VII) sind diejenigen, in denen M^2 für Aluminium steht und r , s und t jeweils 1 sind. In besonders bevorzugten Organoaluminiumverbindungen der allgemeinen Formel (VII) steht R^6 für C_1 - C_{10} -Alkyl und insbesondere für C_3 - C_{10} -Alkyl. Besonders bevorzugte Organoaluminiumverbindungen der allgemeinen Formel (VII) sind weiterhin solche, in denen R^7 und R^8 Wasserstoff, Halogen oder C_1 - C_{10} -Alkyl und insbesondere Wasserstoff oder C_3 - C_{10} -Alkyl bedeuten. Ganz besonders bevorzugt sind Organoaluminiumverbindungen der allgemeinen Formel (VII) in denen R^6 , R^7 und R^8 gleich sind und für C_3 - C_{10} -Alkyl stehen.

35

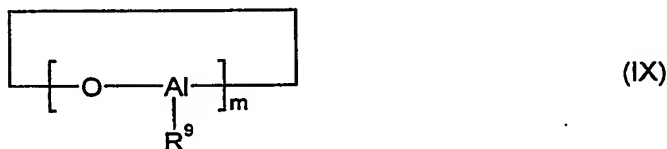
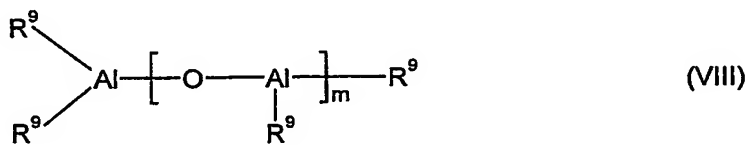
Besonders bevorzugte Metallverbindungen der Formel (VII) sind n-Butyllithium, n-Butyl-n-octylmagnesium, n-Butyl-n-heptylmagnesium, Triphenylaluminium, Triisoprenaluminium, Tri-n-octylaluminium, Tri-n-hexylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Tri-iso-butylaluminium, Tri-n-propyl-

40

aluminium, Tri-iso-propylaluminium, Triethylaluminium, Tris-pentafluorphenylboran und Trimethylaluminium und Mischungen davon.

Es können auch Mischungen verschiedener Metallverbindungen der Formel (VII) eingesetzt werden.

Als Organometallverbindungen können die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme auch Verbindungen vom Typ der Alumoxane enthalten. Solche Verbindungen werden beispielsweise in der WO 00/31090 beschrieben. Besonders geeignet sind offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (VIII) oder (IX)



wobei

R^9 eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe bedeutet, bevorzugt eine Methyl- oder Ethylgruppe und

m für eine ganze Zahl von 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 steht.

Die Herstellung dieser oligomeren Alumoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser. In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Alumoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß m als Mittelwert anzusehen ist. Die Alumoxanverbindungen können auch im Gemisch mit anderen Metallalkylen, bevorzugt mit Aluminiumalkylen vorliegen.

Weiterhin können anstelle der Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (VIII) oder (IX) auch modifizierte Alumoxane eingesetzt werden, bei denen teilweise die Kohlenwasserstoffreste oder Wasserstoffatome durch Alkoxy-, Aryloxy-, Siloxy- oder Amidreste ersetzt sind.

Es können auch Mischungen von Alumoxanverbindungen mit einer oder mehrerer der Metallverbindungen der Formel (VII) eingesetzt werden.

Bei Verwendung einer Organometallverbindung beträgt das Molverhältnis von Organometallverbindung, bezogen auf Metallatome der Organometallverbindung, zu Organoübergangsmetallverbindung in der Regel von 800:1 bis 1:1 und bevorzugt von 200:1 bis 2:1.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Katalysatorsystem einen anorganischen oder organischen Träger. Geeignete Träger sind inerte Feststoffe. Insbesondere kann der Träger ein poröser Träger wie Talk, ein Schichtsilikat, ein anorganisches Oxid oder ein feinteiliges Polymerpulver sein.
- 10 Als Träger geeignete anorganische Oxide finden sich in den Gruppen 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 und 16 des Periodensystems der Elemente. Bevorzugt sind Oxide oder Mischoxide der Elemente Calcium, Aluminium, Silicium, Magnesium oder Titan sowie entsprechende Oxid-Mischungen. Andere anorganische Oxide, die allein oder in Kombination mit den zuletzt genannten oxidischen Trägern eingesetzt werden können, sind z.B. ZrO_2 oder B_2O_3 . Bevorzugte Oxide sind Siliciumdioxid, insbesondere in Form eines Kieselgels oder einer pyrogenen Kieselsäure, oder Aluminiumoxid. Ein bevorzugtes Mischoxid ist beispielsweise calciniertes Hydrotalcit.
- 15

- Die verwendeten Trägermaterialien weisen vorzugsweise eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m^2/g , bevorzugt von 50 bis 500 m^2/g und insbesondere von 200 bis 400 m^2/g und ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 5 ml/g, bevorzugt von 0,5 bis 3,5 ml/g und insbesondere von 0,8 bis 3,0 ml/g auf. Die mittlere Partikelgröße der feinteiligen Träger liegt in der Regel im Bereich von 1 bis 500 μm , bevorzugt von 5 bis 350 μm und insbesondere von 10 bis 100 μm .
- 20

- Der anorganische Träger kann einer thermischen Behandlung z.B. zur Entfernung von adsorbiertem Wasser unterzogen werden. Eine solche Trocknungsbehandlung wird in der Regel bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 300°C, vorzugsweise von 100 bis 200°C durchgeführt, wobei die Trocknung bevorzugt unter Vakuum und/oder in einem Inertgasstrom, beispielsweise mit Stickstoff oder Argon, erfolgt. Der anorganische Träger kann auch calciniert werden, wobei dann durch eine Behandlung bei Temperaturen von 200 bis 1000°C die Konzentration der OH-Gruppen auf der Oberfläche eingestellt und gegebenenfalls die Struktur des Festkörpers verändert wird.
- 25
- Der Träger kann weiterhin chemisch behandelt werden, wobei übliche Trocknungsmittel wie Metallalkyle, bevorzugt Aluminiumalkyle, Chlorsilane oder $SiCl_4$, aber auch Methylalumoxan zum Einsatz kommen können. Entsprechende Behandlungsmethoden werden zum Beispiel in WO 00/31090 beschrieben.
- 30

- 35 Das anorganische Trägermaterial kann auch chemisch modifiziert werden. Beispielsweise führt die Behandlung von Kieselgel mit NH_4SiF_6 zur Fluorierung der Kieselgeloberfläche oder die Behandlung von Kieselgelen mit Silanen, die stickstoff-, fluor- oder schwefelhaltige Gruppen enthalten, ergibt entsprechend modifizierte Kieselgeloberflächen.
- 40

Weitere mögliche Trägermaterialien sind feinteilige Polymerpulver, beispielsweise aus Polyolefinen wie Polyethylen oder Polypropylen oder aus Polystyrol. Diese sind bevorzugt funktionalisierte Polymerträger, z. B. auf Basis von Polystyrolen, über deren funktionelle Gruppen, zum Beispiel Ammonium- oder Hydroxylgruppen, das Alumoxan fixiert werden kann. Sie sollten vorzugsweise vor dem Einsatz von anhaftender Feuchtigkeit, Lösemittelresten oder anderen Verunreinigungen durch entsprechende Reinigungs- oder Trocknungsoperationen befreit werden.

Bevorzugt werden feinteilige Träger eingesetzt, die funktionelle Gruppen an ihrer Oberfläche aufweisen. Bevorzugte funktionelle Gruppen sind solche, die aktiven Wasserstoff enthalten. Beispiele für geeignete funktionelle Gruppen sind Hydroxylgruppen, primäre und sekundäre Aminogruppen, Mercaptogruppen, Silanolgruppen, Carboxylgruppen, Amidogruppen oder Imidogruppen, wobei insbesondere Hydroxylgruppen bevorzugt sind.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme können die Komponenten in beliebiger Reihenfolge miteinander in Kontakt gebracht werden. Üblicherweise werden zunächst der Cokatalysator enthaltend die Anionen der allgemeinen Formel (Ia), die Organoübergangsmetallverbindung und gegebenenfalls die eine Organometallverbindung miteinander in Kontakt gebracht, bevor die Mischung zur Polymerisation eingesetzt wird.

Bei der Herstellung von geträgerten Katalysatorsystemen wird üblicherweise zunächst der Cokatalysator enthaltend die Anionen der allgemeinen Formel (Ia) und die Organoübergangsmetallverbindung auf dem Träger fixiert und der so erhaltene Katalysatorfeststoff zur Polymerisation eingesetzt.

In einen bevorzugten Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme wird zunächst ein Trägermaterial, insbesondere Kieselgel, mit einer Organometallverbindung, vorzugsweise einem Aluminiumtrialkyl und ganz besonders bevorzugt Triisobutylaluminium, in Kontakt gebracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird der Feststoff anschließend gewaschen und getrocknet. Anschließend bringt man den modifizierten Träger mit der Organoübergangsmetallverbindung und dem Cokatalysator enthaltend die Anionen der allgemeinen Formel (Ia) zusammen

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform dieses Verfahrens wird die Organoübergangsmetallverbindung vor der Kontaktierung mit dem Cokatalysator zunächst mit einer Organometallverbindung wie einem Aluminiumtrialkyl zusammengebracht und dann erst mit dem Cokatalysator enthaltend die Anionen der allgemeinen Formel (Ia) zusammengegeben.

In einer anderen besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird die Mischung aus modifiziertem Träger, dem Cokatalysator enthaltend die Anionen der allgemeinen Formel (Ia) und

Organoübergangsmetallverbindung nach deren Umsetzung getrocknet, ohne dass eine weitere Organometallverbindung zugegeben wird, wobei man einen Katalysatorfeststoff erhält. Kurz vor oder während der Polymerisation wird der erhaltene Katalysatorfeststoff dann mit einer Organo-metallverbindung wie einem Aluminiumtrialkyl in Kontakt gebracht.

5

Üblicherweise erfolgt die Zusammengabe der Komponenten in Gegenwart eines organischen Lösemittels, in dem der Träger, die Umsetzungsprodukte des Trägers bzw. der entstehende Katalysatorfeststoff suspendiert sind. Geeignete Lösemittel sind aromatische oder aliphatische Lösemittel, wie beispielsweise Hexan, Heptan, Toluol oder Xylol oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid oder halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie o-Dichlorbenzol.

10

15

Die Zusammengabe der Komponenten erfolgt in der Regel bei Temperaturen im Bereich von -20°C bis 150°C und bevorzugt im Bereich von 0°C bis 80°C. Die Zeit, die man die in Kontakt gebrachten Komponenten miteinander reagieren läßt, beträgt in der Regel von 1 Minute bis 48 Stunden. Bevorzugt sind Reaktionszeiten von 10 Minuten bis 6 Stunden.

20

Bei Herstellung eines geträgerten Katalysatorsystems ist es weiterhin möglich, den Katalysatorfeststoff zunächst mit α -Olefinen, bevorzugt linearen C_2 - C_{10} -1-Alkene und insbesondere mit Ethylen oder Propylen vorzupolymerisieren und dann den resultierenden vorpolymerisierten Katalysatorfeststoff bei der eigentlichen Polymerisation zu verwenden. Üblicherweise liegt das Massenverhältnis von bei der Vorpolymerisation eingesetztem Katalysatorfeststoff zu hinzupolymerisiertem Monomer im Bereich von 1:0,1 bis 1:200.

25

Weiterhin kann als Additiv während oder nach der Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems eine geringe Menge eines Olefins, bevorzugt eines α -Olefins, beispielsweise Vinylcyclohexan, Styrol oder Phenyl dimethylvinylsilan, als modifizierende Komponente, ein Antistatikum oder eine geeignete inerte Verbindung wie eine Wachs oder Öl zugesetzt werden. Das molare Verhältnis von Additiven zu Organoübergangsmetallverbindung D) beträgt dabei üblicherweise von 1:1000 bis 1000:1, bevorzugt von 1:5 bis 20:1.

30

35

Die Polymerisation kann in bekannter Weise in Masse, in Suspension, in der Gasphase oder in einem überkritischen Medium in den üblichen, für die Polymerisation von Olefinen verwendeten Reaktoren durchgeführt werden. Sie kann diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich in einer oder mehreren Stufen erfolgen. Es kommen Lösungsverfahren, Suspensionsverfahren, gerührte Gasphasenverfahren oder Gasphasenwirbelschichtverfahren in Betracht. Als Lösungsmittel oder Suspensionsmittel können inerte Kohlenwasserstoffe, beispielsweise iso-Butan, oder aber die Monomeren selbst verwendet werden.

Die Polymerisationen kann bei Temperaturen im Bereich von -60 bis 300°C und Drücken im Bereich von 0,5 bis 3000 bar durchgeführt werden. Bevorzugt sind Temperaturen im Bereich von 50 bis 200°C, insbesondere von 60 bis 100°C, und Drücke im Bereich von 5 bis 100 bar insbesondere von 15 bis 70 bar. Die mittleren Verweilzeiten betragen dabei üblicherweise von 0,5 bis 5 Stunden, bevorzugt von 0,5 bis 3 Stunden. Es können bei der Polymerisation auch Molmassenregler, beispielsweise Wasserstoff, oder übliche Zuschlagstoffe wie Antistatika mitverwendet werden.

10



15

20

25



30

35

40

Patentansprüche

1. Katalysatorsystem zur Olefinpolymerisation, enthaltend eine Organoübergangsmetall-
 verbindung und als Cokatalysator eine ionische Verbindung aufgebaut aus Anionen der all-
 gemeinen Formel (Ia),



10 worin

R^1 gleich oder verschieden ist und unabhängig voneinander für Reste $\text{R}^2\text{R}^3(\text{CF}_3)_2$ steht,

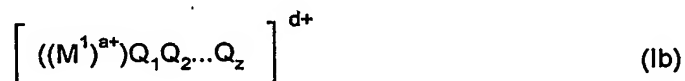
R^2 ein Kohlenstoff- oder Siliciumatom ist und

R^3 für Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Fluoroalkyl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Fluoroaryl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Arylalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Fluoroarylalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Alkylaryl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Fluoroalkylaryl oder eine SiR^4_3 -Gruppe steht, worin

20 R^4 gleich oder verschieden ist und für $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Fluoroalkyl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Fluoroaryl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Arylalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Fluoroarylalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Alkylaryl oder $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Fluoroalkylaryl steht,

und lewissauren Kationen oder Brönsted-Säuren als Kationen.

2. Katalysatorsystem nach Anspruch 1, wobei der Cokatalysator als lewissaure Kationen Kationen der Formel (Ib) enthält,



30 worin

35 M^1 ein Element der 1. bis 16. Gruppe des Periodensystems der Elemente bedeutet,

Q_1 bis Q_z für einfach negativ geladene Reste wie $\text{C}_1\text{-C}_{28}$ -Alkyl, $\text{C}_6\text{-C}_{15}$ -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl, Halogenaryl mit jeweils 6 bis 20 C-Atomen im Aryl- und 1 bis 28 C-Atome im Alkylrest, $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ -Cycloalkyl, welches gegebenen-

falls mit C₁-C₁₀-Alkylgruppen substituiert sein kann, Halogen, C₁-C₂₈-Alkoxy, C₆-C₁₅-Aryloxy, Silyl- oder Mercaptylgruppen stehen,

a eine ganze Zahlen von 1 bis 6 und

z ganze Zahlen von 0 bis 5 bedeutet, und

d der Differenz a - z entspricht, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist.

3. Katalysatorsystem nach Anspruch 1, wobei der Cokatalysator als Kationen Brönsted-Säuren der allgemeinen Formel (Ic) enthält,

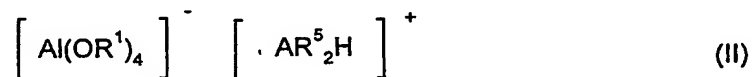


worin

A ein Element der 15. Gruppe des Periodensystems der Elemente bedeutet und

- R⁵ gleich oder verschieden ist und unabhängig voneinander für C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl oder C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl steht.

4. Katalysatorsystem nach Anspruch 3, wobei der Cokatalysator die allgemeine Formel (II) aufweist,



worin

R¹ gleich oder verschieden ist und unabhängig voneinander für Reste R²R³(CF₃)₂ steht, worin

R² ein Kohlenstoff- oder Siliciumatom ist,

R^3 für Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Fluoroalkyl, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{20} -Fluoroaryl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Fluoroarylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, C_7 - C_{40} -Fluoroalkylaryl oder eine SiR^4_3 -Gruppe steht, worin

5 R^4 gleich oder verschieden ist und für C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Fluoroalkyl, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{20} -Fluoroaryl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Fluoroarylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl oder C_7 - C_{40} -Fluoroalkylaryl steht,

10 A ein Element der 15. Gruppe des Periodensystems der Elemente bedeutet und

R^5 gleich oder verschieden ist und unabhängig voneinander für C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{20} -Halogenaryl, C_6 - C_{20} -Aryloxy, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl oder C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl steht.

15

5. Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 1 bis 4 enthaltend zusätzlich eine Organometallverbindung.

20

6. Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 1 bis 5 enthaltend zusätzlich einen anorganischen oder organischen Träger.

25

7. Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorsystems nach Anspruch 6, wobei man zunächst den Träger mit einer Organometallverbindung in Kontakt bringt und zu dem Umsetzungsprodukt die Organoübergangsmetallverbindung und dem Cokatalysator zugibt.

8. Katalysatorsystem zur Polymerisation von Olefinen erhältlich nach Anspruch 8.

30

9. Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, wobei man ein Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 7 bis 9 einsetzt.

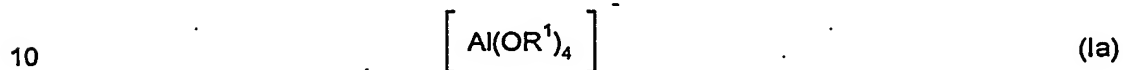
35

40

Katalysatorsystem zur Olefinpolymerisation

Zusammenfassung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Katalysatorsystem zur Olefinpolymerisation, enthaltend eine Organoübergangsmetalverbindung und als Cokatalysator eine ionische Verbindung aufgebaut aus Anionen der allgemeinen Formel (Ia),



worin

- 15 R^1 gleich oder verschieden ist und unabhängig voneinander für Reste $\text{R}^2\text{R}^3(\text{CF}_3)_2$ steht,
- R^2 ein Kohlenstoff- oder Siliciumatom ist und
- 20 R^3 für Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Fluoroalkyl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Fluoroaryl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Arylalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Fluoroarylalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Alkylaryl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Fluoroalkylaryl oder eine SiR^4_3 -Gruppe steht, worin
- 25 R^4 gleich oder verschieden ist und für $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Fluoroalkyl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Fluoroaryl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Arylalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Fluoroarylalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Alkylaryl oder $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Fluoroalkylaryl steht,

und lewissauren Kationen oder Brönsted-Säuren als Kationen.

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung solcher Katalysatorsysteme und Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, bei denen diese Katalysatorsysteme eingesetzt werden.

30

35

40

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.